

09/937943

PCT/JP01/00872

08.02.01

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 30 MAR 2001

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-259587

JP01/872

ESU

出 願 人

Applicant (s):

日本碍子株式会社

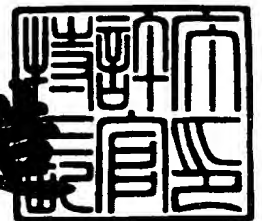
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 3月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3018406

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03381

【提出日】 平成12年 8月29日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 2/02
H01M 10/04
H01M 10/40

【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

【請求項の数】 15

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
【氏名】 鬼頭 賢信

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
【氏名】 河村 賢司

【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極板と負極板をセパレータを介して捲回又は積層してなる電極体及び電解液を、両端部に電極蓋を備えた円筒形の電池ケースに収容してなるリチウム二次電池であって、

当該電池ケースを絞り加工及びかしめ加工することにより当該電極蓋が固定され、

且つ当該電池ケースと当該電極蓋が溶接されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 正極板と負極板をセパレータを介して捲回又は積層してなる電極体及び電解液を、両端部に電極蓋を備えた円筒形の電池ケースに収容してなるリチウム二次電池であって、

電池の胴体部の直径を R_{body} (mm)、かしめ部の両端の直径を R_{top} (mm)、その直径の差を ΔR (mm) としたときに、 $R_{\text{body}} > R_{\text{top}}$ の関係を満足し、

且つ当該電池ケースと当該電極蓋が溶接されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記電池の電池ケースが、A1、若しくはA1合金であることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記電池の電池蓋及び外部端子が、A1、若しくはA1合金であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記電池の胴体部とかしめ部両端の直径の差 ΔR が、5 mm以下の範囲にあることを特徴とする請求項 2、3 又は 4 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記電池の胴体部とかしめ部両端の直径の差 ΔR が、前記電池の胴体部の直径に対して、10%以下の範囲にあることを特徴とする請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 前記電池ケースが、パイプであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 前記溶接が、前記電極蓋の外周部と前記電池ケースの先端部の全

周において成されていることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 正極板と負極板をセパレータを介して捲回又は積層してなる電極体及び電解液を、両端部に電極蓋を備えた円筒形の電池ケースに収容してなるリチウム二次電池であって、

当該電池ケースを絞り加工及びかしめ加工することにより当該電極蓋が固定され、

電池の胴体部の直径を R_{body} (mm)、かしめ部の両端の直径を R_{top} (mm)、その直径の差を ΔR (mm)としたときに、 $R_{\text{body}} > R_{\text{top}}$ の関係を満足し、

且つ当該電池ケースと当該電極蓋が溶接されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項10】 電池容量が2Ah以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 車載用電池であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられることを特徴とする請求項11に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 エンジン起動用に用いられることを特徴とする請求項11に記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 正極板と負極板をセパレータを介して、非水電解液を含浸させた巻芯外周に捲回してなる内部電極体を備え、両端部に電極蓋を備えた円筒形の電池ケースに収容してなるリチウム二次電池の製造方法であって、

当該電極蓋と当該電極体を一体化させた電池素子を当該電池ケースに挿入した後、当該電池ケースを絞り加工及びかしめ加工をし、次いで、当該電極蓋の外周部と当該電池ケースの先端部を全周において溶接した後、当該電極蓋に備えられた電解液注入口より電解液を注入し、電解液注入口を封止することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項15】 前記溶接が、YAGレーザーを用いることを特徴とする請求項14に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、長期耐振動性及び信頼性に優れ、また製造が容易なりチウム二次電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池では、通常、電極蓋をかしめ加工する際に、電池の胴体部の直径とかしめ部の両端の直径は、図2に示すように、同じ大きさ ($R_{\text{body}}=R_{\text{top}}$) になるようにかしめ加工されている。尚、この図2は、特開平9-92241号公報に一従来例として示された図面である。

【0003】 そして、電池の製造に当たっては、まず、電極体1を電池ケース16に挿入して安定な位置に載置する。その後、電解液を含浸させた後に、電極蓋を取付け、絞り加工及びかしめ加工をし、次いで、電池ケース16を封止するという製造方法により電池が作製されている。

本発明において電極蓋とは、内部端子、外部端子及び電池蓋が一体となったものをいい、それらが一体として電池の封止・電流導出部材として機能する電池部品をいう。正極側で具体的に説明すれば、正極内部端子18A、正極外部端子17A及び正極蓋15Aが一体となったものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来の電池ケースのかしめ具合 ($R_{\text{body}}=R_{\text{top}}$) による電池は、コンピュータや携帯端末等の情報機器に使用するには何ら問題はないと思われる。しかしながら、車載用電池として使用するには、エンジン起動時或いは走行時に発生する振動に対して十分な耐久性を必要とし、上記かしめ具合 ($R_{\text{body}}=R_{\text{top}}$) によるの電池では、長期的にみれば、密閉性の保持という点において問題がないものではなかった。

【0005】 また、従来の電池の製造方法では、電解液を含浸させた後に電池の閉塞工程を行っていることから、絞り加工をする際に電池の胴体部より開口部へ電解液が上昇し、上記のかしめ部隙間に電解液が挟み込まれる可能性があった。これは、電池ケースに電池素子を挿入するため、電池素子を電池ケースより若干小さくする必要性があることに起因するものである。しかし、その結果、かし

め部に挟み込まれた電解液が、電池の胴体部からの漏液の通路にもなり、かしめ部からの液漏れ、電解液の蒸発の原因となっていた。

【0006】 そこで、この問題を解決する方法として、特開平10-27584号公報には、電池ケースに電極体を挿入した後に、電池の胴体部を狭める工程を設け、電池ケースと電極体の隙間を殆どなくしてから電解液を注入するという製造方法を開示している。しかし、この製造方法では、加工工程が増えることから、電池の製造コストは高くなる。また、この方法によっても、電池を閉塞する際に、開口部に電解液が上昇し、挟み込まれる可能性は残っている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電池ケースと電極蓋の間のかしめ具合を強くし、更に溶接をすることにより完全に密閉したリチウム二次電池を提供すること及び、電池の液漏れを極めて抑制し、長期耐振動性、信頼性に優れたリチウム二次電池の製造方法を提供することにある。

【0008】 即ち、本発明によれば、正極板と負極板をセパレータを介して捲回又は積層してなる電極体及び電解液を、両端部に電極蓋を備えた円筒形の電池ケースに収容してなるリチウム二次電池であって、当該電池ケースを絞り加工及びかしめ加工することにより当該電極蓋が固定され、且つ当該電池ケースと当該電極蓋が溶接されていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0009】 また、本発明によれば、正極板と負極板をセパレータを介して捲回又は積層してなる電極体及び電解液を、両端部に電極蓋を備えた円筒形の電池ケースに収容してなるリチウム二次電池であって、電池の胴体部の直径を R_{body} (mm)、かしめ部の両端の直径を R_{top} (mm)、その直径の差を ΔR (mm)としたときに、 $R_{body} > R_{top}$ の関係を満足し、且つ当該電池ケースと当該電極蓋が溶接されていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。前記電池の電池ケースとしては、Al、若しくはAl合金が好適に用いられ、前記電池の電池蓋及び外部端子としては、Al、若しくはAl合金が好適に用いられる。このとき、前記電池の胴体部とかしめ部両端の直径の差 ΔR が、5mm以下の範囲にあることが好ましく、その差 ΔR が、前記電池の胴体部の直径に対して、10

%以下の範囲にあることが好ましい。

【0010】 又、本発明のリチウム二次電池においては、前記電池ケースとしては、パイプであることが好ましく、前記溶接としては、前記電極蓋の外周部と前記電池ケースの先端部の全周において成されていることが好ましい。

【0011】 更に、本発明によれば、正極板と負極板をセパレータを介して捲回又は積層してなる電極体及び電解液を、両端部に電極蓋を備えた円筒形の電池ケースに収容してなるリチウム二次電池であって、当該電池ケースを絞り加工及びかしめ加工することにより当該電極蓋が固定され、電池の胴体部の直径を R_{body} (mm)、かしめ部の両端の直径を R_{top} (mm)、その直径の差を ΔR (mm)としたときに、 $R_{body} > R_{top}$ の関係を満足し、且つ当該電池ケースと当該電極蓋が溶接されていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0012】 このような本発明のリチウム二次電池の構成条件は、電池容量が2Ah以上であるものに好適に採用される。また、車載用電池として好適に採用され、高出力を必要とするエンジン起動用電源、大電流の放電が頻繁に行われ、又、長期耐振動性を必要とする電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源等として好適に用いられる。

【0013】 又、本発明によれば、正極板と負極板をセパレータを介して、非水電解液を含浸させた巻芯外周に捲回してなる内部電極体を備え、両端部に電極蓋を備えた円筒形の電池ケースに収容してなるリチウム二次電池の製造方法であって、当該電極蓋と当該電極体を一体化させた電池素子を当該電池ケースに挿入した後、当該電池ケースを絞り加工及びかしめ加工をし、次いで、当該電極蓋の外周部と当該電池ケースの先端部を全周において溶接した後、当該電極蓋に備えられた電解液注入口より電解液を注入し、電解液注入口を封止することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法、が提供される。前記溶接としては、YAGレーザーを好適に用いることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施形態について説明をするが、本発明がこれらの実施形態に限定されないことはいうまでもない。

【0015】 本発明のリチウム二次電池14は、図1に示すように、当該電池

ケース 16 を絞り加工 22 及びかしめ加工 23 することにより当該電極蓋を固定し、且つ当該電池ケース 16 と当該電極蓋を溶接するようにする。このことにより、電池 14 における電極蓋の位置決め及び固定がなされ、電池が密閉されることになる。そして、その電池ケースと電極蓋を溶接することにより、その間からの液漏れを極めて抑制することができる。

【0016】 又、本発明のリチウム二次電池 14 は、電池の胴体部 21 の直径を R_{body} (mm)、かしめ部 23 の両端の直径を R_{top} (mm)、その直径の差を ΔR (mm) としたときに、 $R_{\text{body}} > R_{\text{top}}$ の関係を満足し、且つ該電池ケース 16 と該電極蓋を溶接するようにする。このようにかしめ部を構成することで、溶接時の電極蓋とケースとの間の隙間を制御し、該隙間を小さくすることにより、溶接を安定的に行うことが可能となる。

【0017】 更に、本発明のリチウム二次電池 14 は、当該電池ケース 16 を絞り加工 22 及びかしめ加工 23 することにより当該電極蓋が固定され、電池の胴体部 21 の直径を R_{body} (mm)、かしめ部 23 の両端の直径を R_{top} (mm)、その直径の差を ΔR (mm) としたときに、 $R_{\text{body}} > R_{\text{top}}$ の関係を満足し、且つ当該電池ケース 16 と当該電極蓋を溶接するようにする。この際には、電極蓋の外周部と電池ケースの先端部の全周を溶接することが好ましい。

【0018】 本発明のように、絞り加工及びかしめ加工更に溶接をすることにより、車載した場合にリチウム二次電池にかかり得る振動等の応力を分散することができる。よって、かしめ部の溶接の安定性が向上し、車載用電池として用いた場合にも、移動中に常に加えられる振動に対して長期的に密閉を保持することが可能となる。

ちなみに、図 2 に示すような、くびれ加工及びかしめ加工が無い従来の電池においては、溶接部にすべての応力が集中することとなり、振動に弱く、問題の残るものとなる。

【0019】 本発明のリチウム二次電池においては、かしめ加工部を構成する部材の特性上、強度の上限があり、かしめ応力の加減が必要となってくる。本発明によれば、電池の胴体部 21 とかしめ部 23 両端の直径の差 ΔR が、5 mm 以下の範囲にあり、その差 ΔR が電池の胴体部 21 の直径に対して、10% 以下の

範囲内であればよい。後述する実施例の結果より、これ以上に強くかしめると、電池ケースに割れが生じることとなるからである。

【0020】 この際の電池ケースは、A1若しくはA1合金が好適に用いられ、そして、これらの材質で作られたパイプ状のものが好適に用いられる。このような材料を用いた電池ケース16は各種の径のものが市販されているために入手が容易かつ安価であり、しかも、A1等の材料は軽量であることから電池の軽量化が可能となり、電池の重量エネルギー密度、及び重量出力密度の向上を図ることができる。さらに、電池の成形においても、かしめ加工等が容易であるという特徴も備えている。アルミニウムとは純アルミニウムを指すが、純度として90%以上のものであれば、問題なく用いることが可能である。

【0021】 又、電池蓋及び外部端子には、A1若しくはA1合金が好適に用いられる。本発明における電極蓋は、電池ケースと溶接され電池に蓋をする（電池蓋）、内部端子と接続され電流を外部に取り出す（外部端子）、電極リードと接合され電極体内部の電流を受け取る（内部端子）、という3つの役割をもっている。

【0022】 本発明において、上述した理由により電池ケースにA1材質のものをを用いた際には、電池ケースと溶接される電池蓋に同じA1材質のものをを用いると、溶け込みが良く、均質で電池ケースと電極蓋が一体化したような、しっかりした溶接を行うことができる。又、A1は電気伝導性が良く、従来から外部端子としてよく用いられている。電池蓋、外部端子、内部端子の各部材の接合する際には、特にその方法には制限は無いが、摩擦接合、ロウ付け、溶接、かしめ、又は鍛造かしめ等により接合すればよい。

【0023】 この際に、正極側では、電極リード、電池蓋、外部端子、内部端子すべてにA1を用いることができるが、負極側では、負極電気化学反応より電極リードにA1を用いることができず、CuあるいはNiを用いることになる。よって、電極リードからの集電抵抗を小さくするため、電極リードがCuの場合は負極内部端子にCuを、電極リードがNiの場合は負極内部端子にNiまたはCuを用いることが好ましい。そのようにして材質を決定した負極内部端子とA1材質を用いた負極外部端子は上記の方法により接合されればよい。

ここで、負極内部端子に用いられるCu及びNiとしては、Cu又はCu合金、及びNi又はNi合金であることが好ましい。また、Cu及びNiとは純銅、純ニッケルを指すが、純度として90%以上のものであれば、問題なく用いることが可能である。

【0024】 また、本発明のリチウム二次電池は、電極蓋と電極体1を電極リード線の圧着・溶接により一体化させた電池素子を電池ケース16に挿入した後、電池ケース16を絞り加工22及びかしめ加工23をし、次いで、電極蓋の外周部と電池ケース16の先端部を全周において溶接した後、電極蓋に備えられた電解液注入口19より電解液を注入し、電解液注入口19を封止するという方法により製造する。

【0025】 即ち、本発明は、電極蓋と電池ケース16の溶接を行った後に、電解液の注入を行うものである。この電解液は高温にさらされると特性劣化が起こるものであり、電解液がケースに注液された状態で溶接する場合には、溶接時の熱により電解液が極力加熱されないようにする必要がある。よって、溶接条件の好適範囲、冷却方法の好適範囲に、電解液が無い場合に比較して、より厳しい制約が課せられることとなる。更には、電解液に直接溶接ビームが触れると、発火の危険性もある。

これらのことより、本発明の製造方法を用いることにより、電解液が無い状態で溶接が可能となることで、製造工程における安全性が向上する。

【0026】 また、電池ケース16を絞り加工22及びかしめ加工23をし、電極蓋と溶接した後、電解液を注入することにより、電解液は電池ケース胴体部に必ず閉じ込められることになり、電極蓋のかしめを強くすること、及び電極蓋と電池ケースを溶接することと合わせて、電解液漏れの可能性は殆どなくなり、且つリチウム二次電池を車載した場合に必要な長期耐振動性を確保することができる。

【0027】 電極蓋と電池ケースの溶接の方法は、特に制限は無いが、YAGレーザーを用いることが好ましい。本発明においては、上述したように、電解液注入後の溶接ではないので、好適範囲は広いものの、捲回体に樹脂部品（セパレータ）があるため、溶接時の温度には制限がある。

溶接時の温度上昇を抑制するためには、投入エネルギー密度の高い溶接方法がよく、具体的には、該温度が100℃以下となる溶接方法とすることが好ましい。そのような溶接方法として、溶接ビーム（アーク）が絞られるレーザー溶接、電子ビーム溶接がある。レーザー溶接は大気中で溶接でき、装置も簡便で生産性もよいものとなる。それに対して、電子ビーム溶接は真空状態にて行う必要があるため、装置により多くのコストがかかる上、製造工程も増えることになる。

【0028】 レーザー溶接の中でも本発明で用いるYAGレーザー溶接は、そのビームのエネルギー密度が高く、短時間でアルミの溶接が可能であり、温度上昇も最小限にとどめることができるので、信頼性の高い溶接を実現することができることとなる。

【0029】 ところで、電極蓋等の溶接による固定方法は、図1に示した形態に限定されるものではない。図5（a）、（b）及び図6（a）、（b）、（c）は別の溶接方法を用いたリチウム二次電池の断面図である。

図5（a）は、電池ケースの側面から電極蓋へレーザーを貫通させることによる溶接方法、図5（b）は、電池ケースの端面側からレーザーを照射させる溶接方法である。この際、図5（a）は図5（b）の場合に比べ、溶接部の偏心の影響は少ないが、電池ケースと電極蓋の間に隙間があると不十分な溶接になる。又、図5（b）は図5（a）に比べ、直接突き合わせた部分にレーザーが当たるため該隙間の影響は受けにくい、溶接部の偏心の影響は受けやすく、レーザーを溶接面に正確に照射しなければならない。

後述する実施例において示しているが、図5（a）、図5（b）の溶接方法は、本発明のかしめ具合を用いた場合、十分に車載用リチウム二次電池として実用可能なものである。

【0030】 図6（a）は、電極蓋がかしめにより固定状態になった後も更にケースを倒しこんで溶接の密着性を改善した電池に対して、図5（a）と同じく、電池ケースの側面から電極蓋へレーザーを貫通させることによる溶接方法である。図6（a）のように、電池ケースを内側に倒しこむことは、溶接部にかかる応力を低減することにもつながるので、耐振動性を向上させることのできる溶接方法といえる。

【0031】 図6（b）、図6（c）は、図5（a）、図5（b）、図6（a）と電極蓋の形状が異なっている。図5（a）、図5（b）、図6（a）の電極蓋の外周部は、薄い板状になっており、電池ケースのかしめ応力を歪み無く、曲げ応力として受けとることができる形状になっている。それに対して、図6（b）、図6（c）の電極蓋は、電池蓋全体が一様の厚みであり且つ1枚の真直ぐな板状の形状になっている。

【0032】 その図6（b）は、電池蓋全体が一様の厚みであり且つ1枚の真直ぐな板状である電極蓋の上部を覆いかぶせるように電池ケースを倒しこむことで、電池ケースと電極蓋の密着性を高めた電池に対して、図5（a）と同じく、電池ケースの側面から電極蓋の上面へレーザーを貫通させることによる溶接方法である。

【0033】 又、図6（c）は、図6（b）と同じ形状の電極蓋を、図6（b）と同じように電池ケースをかしめて倒しこんだ電池に対して、図5（b）と同じく、電池ケースの端面側からレーザーを照射させる溶接方法である。これら図6（b）、図6（c）は、電池ケースと電極蓋の密着性が高いことから、耐振動性に優れた溶接方法といえる。

【0034】 以下、更に詳細に本発明による電池の製造方法を説明する。本発明において、電池14における電池ケースの胴体部材としてはパイプが用いられており、蓋15A・Bが、パイプの両端面を封止するように、電池ケース16にかしめ加工が施されている。すなわち図3及び図4の一連の製造工程に示すように、電池ケース16に内部電極体1と、電極リード5・6を内部端子18A・Bへ接続し電極蓋15A・Bを一体化させた電池素子をパイプに挿入し、所定位置に絞り加工部22を設けて内部電極体1の上下方向の移動を抑制し、さらに、蓋15A・Bの上部をかしめ加工によりパイプの両端を閉塞するといった作業を行うこととなる。

【0035】 そうして、上述の図5、或いは図6のようにして、YAGレーザー等により電極蓋の外周部と電池ケースの先端部を全周において溶接する。

【0036】 また、電池14の一端面の蓋15A（この蓋15Aを上側とする。）における巻芯13の貫通孔の外延上にあたる位置には、図4（c）に示すよ

うに、電解液注入口19がもうけられている。このような構造とすることにより、電解液の注入を行うノズル（以下、「ノズル」という。）31の先端を、電解液注入口19を通して電池14の他端まで挿入することが可能となり、電解液の注入を良好に行うことができる。

【0037】 電解液注入方法については特に制限はないが、上述したような構造である本発明のリチウム二次電池においては、以下のような方法が好適である。電解液を充填する際、電池14内を真空ポンプを用いて真空雰囲気とし、大気圧との差圧を利用して、電解液注入口から電解液が注入される。ここでは真空度を0.1 torr (13.3 Pa) 程度より高真空の状態となるようにすることが好ましい。

【0038】 なお、電解液の含浸処理中は、電解液が沸騰しない程度の真空度に保つことが好ましく、このときの真空度は使用する電解液を構成する溶媒の物性に大きく依存する。また、ノズルの材質としては、電解液による腐食受けない金属あるいは樹脂が用いられ、ノズル31はチューブやパイプ等を介して電解液貯蔵タンクと接続され、定量ポンプ等を用いて電解液貯蔵タンクから電解液が送られる。

【0039】 このようにして電解液を電池14の下部から満たしていくことにより、内部電極体1は下部から上部へと含浸し、内部電極体1から発生する気泡は、電解液の含浸していない空間を抜けることができるようになるため、電解液の含浸を効率的に行うことができるようになる。こうして、電解液の注入時間を短縮することが可能となり、この場合、電解液に揮発性の高い溶媒が含まれている場合であっても、その蒸発量は最小限に抑えられ、電解液特性の低下が回避される。

【0040】 さて、通常、内部電極体は電池の中央に配置され、このとき内部電極体の巻芯は、電池の中央に配置されることとなる。このため、円柱型の内部電極体1を用いた電池14の場合には、電解液注入口19は、図1(a)に示されるように、正極外部端子17Aと電解液注入口19とが一体化されて電池14の一端面の正極蓋の中央部に配設されることが、後述するように、電池14どうしの直列接続を容易とする点からも好ましい。なお、外部端子17A・Bとは、

電池の電流を外部に取り出すために、電池 1 4 の外側に配設される部材であることとはいうまでもない。

【0 0 4 1】 次に、電解液の含浸処理が終了した後、電解液注入口の周囲を窒素やアルゴンといった不活性ガスでパージし、その後に電池 1 4 内に残留する余剰電解液をノズル 3 1 を用いて外部へ排出する。このとき、正極内部端子 1 8 A の配置スペース等に充填された余剰電解液をより多く排出するために、ノズル 3 1 の先端は電池 1 4 の底部にまで挿入されていることが好ましい。

【0 0 4 2】 余剰電解液を排出した後に、電解液注入口 1 9 を閉塞する。この閉塞作業が簡便な方法によって行うことができると、設備費の低減とパージガスの使用量の低減を図ることができる。

【0 0 4 3】 ここで、電解液注入口 1 9 は、外部からのネジ止めもしくは圧入もしくはシール材の充填といった簡便な封止方法により閉塞することが可能であることが好ましい。

【0 0 4 4】 さて、こうして電解液注入口 1 9 が封止されると電池が完成するが、ここで、作製された電池の用途として、例えば、EV や HEV 等のモータ駆動用を考える。この場合、モータ駆動のために 1 0 0 ～ 2 0 0 V とした電圧が必要となるため、複数の電池を直列に接続する必要がある。そこで、図 1 (a) 中に示される電池 1 4 の電極端子構造のように、電池 1 4 の両端に正負各極板の外部端子 1 8 を別々に設け、かつ、これらの外部端子 1 8 を電池 1 4 の端面の中央に配設すると、電池間の接続が容易となり、好ましい。つまり、電解液注入口 1 9 は図 1 (a) 中の電極端子構造に示されるように、正極外部端子 1 7 A と一体化されて形成されていることが好ましい。

【0 0 4 5】 本発明のリチウム二次電池は、電池の封止・電流導出部材として電極蓋を用い、両端部にその電極蓋を備えた円筒形の電池ケースを用いたものである。従って、その他の材料や電池構造には何ら制限はない。以下、電池を構成する主要部材並びにその構造について概説する。

【0 0 4 6】 リチウム二次電池の心臓部とも言える電極体の 1 つの構造は、小容量のコイン電池にみられるような、正負各電極活物質を円板状にプレス成型したものでセパレータを挟んだ単セル構造である。

【0047】 コイン電池のような小容量電池に対して、容量の大きい電池に用いられる電極体の1つの構造は捲回型である。図8の斜視図に示されるように、捲回型電極体1は、正極板2と負極板3とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ4を介して正極板2と負極板3とが直接に接触しないように巻芯13の外周に捲回して構成される。正極板2及び負極板3（以下、「電極板2・3」と記す。）に取り付けられている電極リード5・6の数は最低1本あればよく、複数の電極リード5・6を設けて集電抵抗を小さくすることもできる。

【0048】 電極体の別の構造としては、コイン電池に用いられる単セル型の電極体を複数段に積層してなる積層型が挙げられる。図9に示すように、積層型電極体7は、所定形状の正極板8と負極板9とをセパレータ10を挟み交互に積層したもので、1枚の電極板8・9に少なくとも1本の電極リード11・12を取り付ける。電極板8・9の使用材料や作成方法等は、捲回型電極体1における電極板2・3等と同様である。

【0049】 次に、捲回型電極体1を例に、その構成について詳細に説明する。正極板2は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられる。また、正極活物質としては、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) やコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられ、好ましくは、これらにアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助剤として加えられる。

【0050】 正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤や結着剤等を添加して作製したスラリー或いはペーストを、ロールコータ法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要な応じてプレス処理等が施される。

【0051】 負極板3は、正極板2と同様にして作製することができる。負極板3の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

【0052】 セパレータ4としては、マイクロポアを有する Li^+ 透過性のポ

リエチレンフィルム（PEフィルム）を、多孔性の Li^+ 透過性のポリプロピレンフィルム（PPフィルム）で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約 130°C で軟化してマイクロポアが潰れ、 Li^+ の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0053】 この電極板2・3とセパレータ4の捲回作業時に、電極板2・3において電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード5・6がそれぞれ取り付けられる。電極リード5・6としては、それぞれの電極板2・3の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リード5・6の電極板2・3への取り付けは、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。

【0054】 次に、本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）といった炭酸エステル系のものや、 γ -ブチロラクチン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。

【0055】 このような溶媒に溶解されるリチウム化合物、即ち電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）やホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）といったリチウムハロゲン化合物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を前記溶媒に溶解して用いる。

【0056】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて、より具体的に説明する。

（実施例1～4、比較例1～3）

実施例1～4及び比較例1～3の電池は、正極の電極基板として幅 200mm 、長さ 3600mm 、負極の電極基板として幅 200mm 、長さ 4000mm の

大きさのものを捲回して内部電極体 1 を作製した。その内部電極体 1 に、正極蓋 1 5 A、正極外部端子 1 7 A、及び正極内部端子 1 8 A から成る放圧孔を備えた正極側電極蓋と、それぞれの間にパッキンを挟んだ負極蓋 1 5 B、負極外部端子 1 7 B、及び負極内部端子 1 8 B からなる負極側電極蓋を両端に溶接し、一体化された電池素子として、内径 4 8 mm ϕ の電池ケース 1 6 に収容した後、当該電池ケース 1 6 を絞り加工及びかしめ加工した。次いで、電池ケース 1 6 と電極蓋を、図 5 (a) に示すように、電池ケース 1 6 の側面側から電極蓋に貫通するようにして、その全周を YAG レーザーを用いて溶接した。

【0057】 そして、ここまでの電解液注入前の電池において、He リーク試験を行った。それは、図 7 に示すように、電極蓋の中央に備えられた放圧孔 2 5 から電池 1 4 内を真空中に排気した後、電池ケースと電極蓋の溶接部から He ガスを吹き付け、He ガスが電池 1 4 内に侵入したかどうかをヘリウムリークディテクターを用いて検出することにより行った。この際、電池 1 4 内の He 分圧が $10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{s}$ 以下であるものを、○とした。

【0058】 次いで、He リーク試験終了後、放圧孔 2 5 を電解液注入口として利用し電解液を注入し、放圧栓によりを封止をして電池 1 4 を作製して、評価した。尚、電池ケースとしては、A 1 パイプを用い、パッキンとしては、厚さ 1 mm のエチレンプロピレンゴムを用いて作製した。

【0059】

【表 1】

	電極蓋外径 (mm)	$R_{\text{body}} - R_{\text{top}}$ (mm)	$\Delta R / R_{\text{body}}$ (%)	He リーク	電解液漏れ
比較例 1	46	0	0	× ^{※1}	×
比較例 2	47	0	0	× ^{※1}	○
実施例 1	47	0.5	1	○	○
実施例 2	46	1.5	3	○	○
実施例 3	45	2.5	5	○	○
実施例 4	43	4.5	9	○	○
比較例 3	42	5.5	11	× ^{※2}	— ^{※3}

※1：溶接不十分 ※2：A1パイプにクラック

※3：A1パイプにクラックが発生したため、電解液漏れ試験は未実施（漏れは確実である）

【0060】

(実施例 5～8、比較例 4～6)

電池ケース 16 と電極蓋の溶接を、図 5 (b) に示すように、電池ケースと電極蓋を直接突き合わせた部分に行った点を除いては、実施例 1～4 と同様のリチウム二次電池を実施例 1～4 と同様の方法にて作製して、評価した。

【0061】

【表 2】

	電極蓋外径 (mm)	$R_{body} - R_{top}$ (mm)	$\Delta R / R_{body}$ (%)	He リーク	電解液漏れ
比較例 4	46	0	0	×※1	×
比較例 5	47	0	0	×※1	×
実施例 5	47	0.5	1	○	○
実施例 6	46	1.5	3	○	○
実施例 7	45	2.5	5	○	○
実施例 8	43	4.5	9	○	○
比較例 6	42	5.5	11	×※2	—※3

※1：溶接不十分 ※2：A1パイプにクラック

※3：A1パイプにクラックが発生したため、電解液漏れ試験は未実施（漏れは確実である）

【0062】 上記実施例及び比較例においてHeリーク及び電解液漏れを評価した結果を表1、表2に示す。ここで、実施例1～8及び比較例1～6のかしめ部は、上記の方法により、かしめ部にかかる応力に差が生ずるように調整したかしめ方法を用いて作製した。このときの電極蓋の外径及び電池形状は、表1、表2に示す通りである。また、その他の部材、試験環境はすべての試料において同じとした。なお、非水電解液としては、実際上のことを考慮して、ECとDECの等容量混合溶媒に電解質としての $LiPF_6$ を $1mol/l$ の濃度となるように溶解した溶液を用いた。

【0063】 Heリーク及び電解液漏れの評価については、実施例及び比較例について、それぞれ100本の電池を作製し、かしめ加工された電池ケースと電極蓋の溶接部からのHeリーク、電解液漏れの有無、アルミパイプかしめ加工部の割れ、クラックの有無を観察することにより評価している。表1、表2においては、1本でも上記不具合に該当すれば×、100本すべての電池においてHeリーク無し、液漏れ無し、クラック無しの場合は、○とした。

【0064】

(評価1)

表1から分かるように、図5(a)に示すように溶接されたリチウム二次電池において、 $R_{\text{body}} - R_{\text{top}} = 0 \text{ mm}$ 、 $\Delta R / R_{\text{body}} = 0 \%$ である比較例1、比較例2では、共にHeリークが観察され、比較例1では液漏れも発生する結果となった。これは、溶接部を断面観察してみると、かしめが不十分で、電極蓋と電池ケースの間に隙間があったために、溶接が不十分であったことが分かった。

比較例2においては、液漏れはなかったがHeはリークしたため、短期的密閉性はよいが、高温下や長期振動下では信頼性が低いと考えられる。

【0065】 また、かしめ部の両端の直径が、電池の胴体部21の直径に対し、 $R_{\text{body}} - R_{\text{top}} = 5 \text{ mm}$ 、 $\Delta R / R_{\text{body}} = 10 \%$ までの場合には、かしめ加工部23に割れ等は発生せず、良好なかしめ加工ができ、電池の密閉性が極めてよく保たれることが分かった。また、電池ケース16を $R_{\text{body}} - R_{\text{top}} = 5.5 \text{ mm}$ 、 $\Delta R / R_{\text{body}} = 11 \%$ まで密閉加工を行った場合には、かしめ加工時にパイプが割れ、クラックが発生する結果となり、電池として機能できないことが分かった。これは、電池ケース16の変形が大きすぎて、負荷に耐えられなくなったためと考えられる。

【0066】

(評価2)

表2から分かるように、図5(b)に示すように溶接されたリチウム二次電池においては、 $R_{\text{body}} - R_{\text{top}} = 0 \text{ mm}$ 、 $\Delta R / R_{\text{body}} = 0 \%$ である比較例4、比較例5では、共にHeリークと液漏れが観察される結果となった。これも、比較例1、2の場合と同様に、溶接が不十分であることが理由であった。

また、かしめ部の両端の直径が、電池の胴体部 21 の直径に対し、 $R_{\text{body}} - R_{\text{top}} = 5 \text{ mm}$ 、 $\Delta R / R_{\text{body}} = 10\%$ までの実施例 5～8 の場合には、実施例 1～4 の場合と同様に、良好な結果となった。また、電池ケース 16 を $R_{\text{body}} - R_{\text{top}} = 5.5 \text{ mm}$ 、 $\Delta R / R_{\text{body}} = 11\%$ まで密閉加工を行った比較例 6 の場合には、比較例 3 と同様に、電池として機能できない結果となった。

【0067】 以上、本発明について、捲回型電極体を用いたリチウム二次電池における発明であるが、本発明はそれ以外の電池構造を問うものでないこというまでもない。このような本発明のリチウム二次電池の構成条件は、電池容量が 2 Ah 以上であるものに好適に採用される。また、電池の用途も限定されるものではないことはいうまでもないが、高出力、低内部抵抗と優れた長期耐振動性が要求される車載用大容量電池として、エンジン起動用、又は電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用に特に好適に用いることができる。

【0068】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、電極蓋と電池ケースを強くかしめ、且つ溶接することにより、電解液の漏れを極めて抑制することができる。また、一体化された電池素子を電池ケースに挿入後、電池ケースを絞り加工及びかしめ加工し固定・閉塞し、次いで、電極蓋と電池ケースを溶接し、その後、電解液を注入する製造方法により、電池の液漏れを極めて抑制することができる。この結果、本発明におけるリチウム二次電池は、電池特性の長期耐振動性及び信頼性の向上が図られるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のリチウム二次電池の実施形態を示すもので (a) は概略図、(b) は一部拡大図である。

【図 2】 従来のリチウム二次電池の一実施形態を示す断面図である。

【図 3】 本発明のリチウム二次電池の製造工程 (a) ～ (d) を示す連続断面図である。

【図 4】 図 3 に続く、本発明のリチウム二次電池の製造工程 (a) ～ (d) を示す連続断面図である。

【図 5】 本発明のリチウム二次電池における電池ケースと電極蓋の溶接の実施

形態（a）、（b）を示す断面図である。

【図6】 本発明のリチウム二次電池における電池ケースと電極蓋の溶接の実施形態（a）、（b）、（c）を示す断面図である。

【図7】 本発明のリチウム二次電池において、電池ケースと電極蓋の溶接部のHeリーク試験の方法を示す説明図である。

【図8】 捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

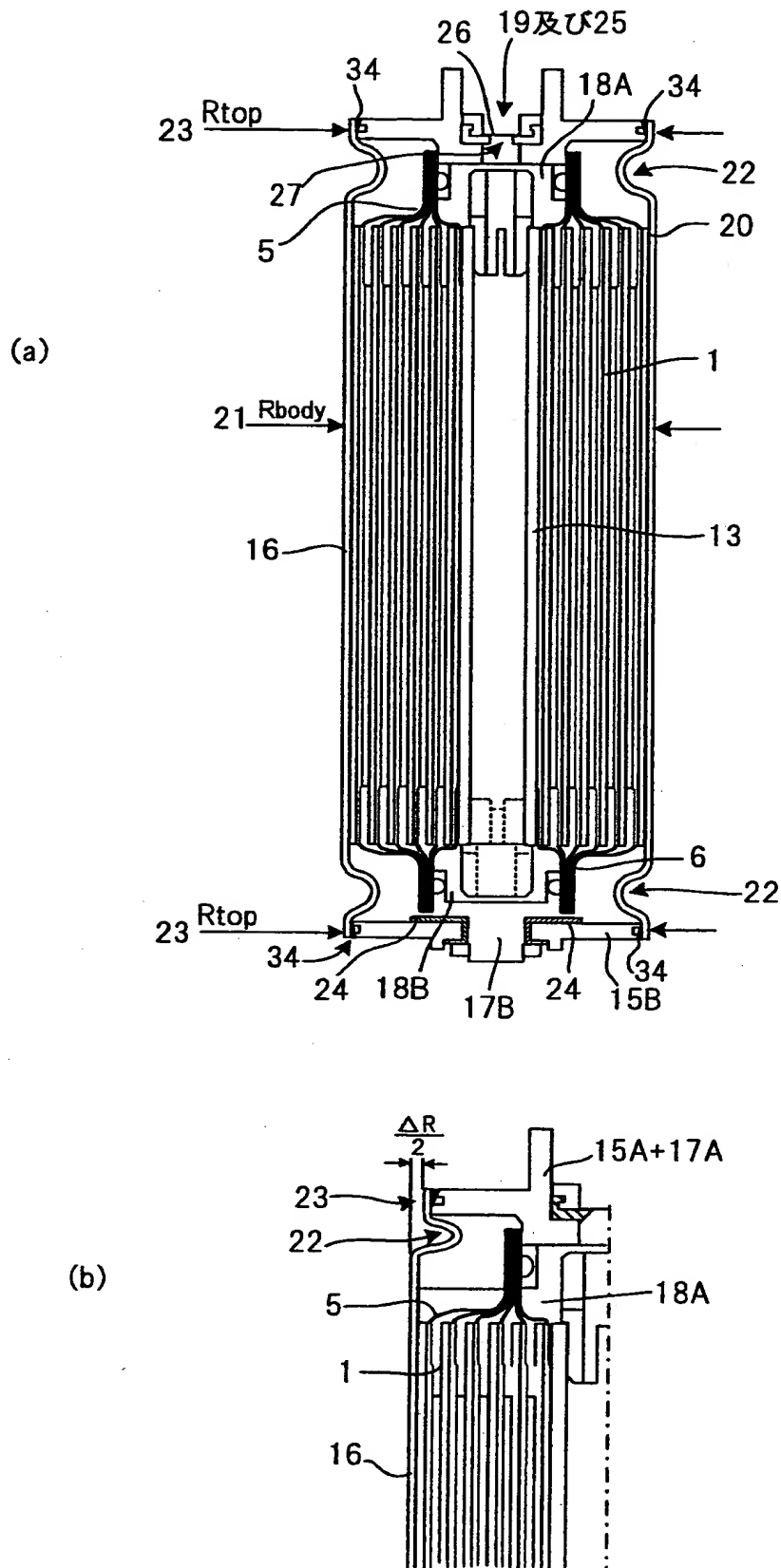
【図9】 積層型電極体の構造を示す斜視図である。

【符号の説明】

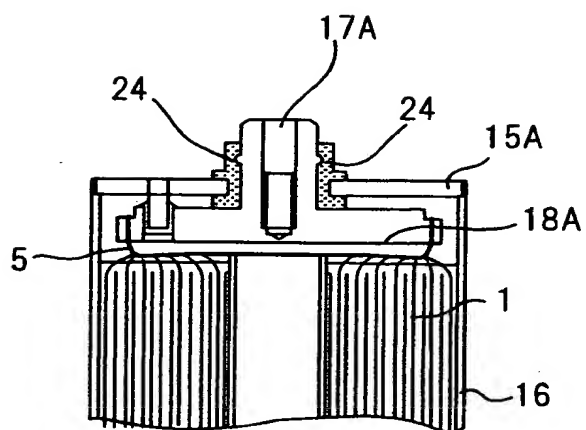
1…捲回型電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…電極リード、6…電極リード、7…積層型電極体、8…正極板、9…負極板、10…セパレータ、11…電極リード、12…電極リード、13…巻芯、14…電池、15A…正極蓋、15B…負極蓋、16…電池ケース、17A…正極外部端子、17B…負極外部端子、18A…正極内部端子、18B…負極内部端子、19…電解液注入口、20…絶縁性ポリマーフィルム、21…胴体部、22…絞り加工部、23…かしめ加工部、24…パッキン、25…放圧孔、26…金属箔、27…放圧弁、28…かしめ部隙間、29…防振部品、30…絶縁フィルム、31…ノズル、32…パッキン、33…ネジ、34…溶接部、35…パッキン、36…ヘリウムガス、37…ヘリウムリークディテクター。

【書類名】 図面

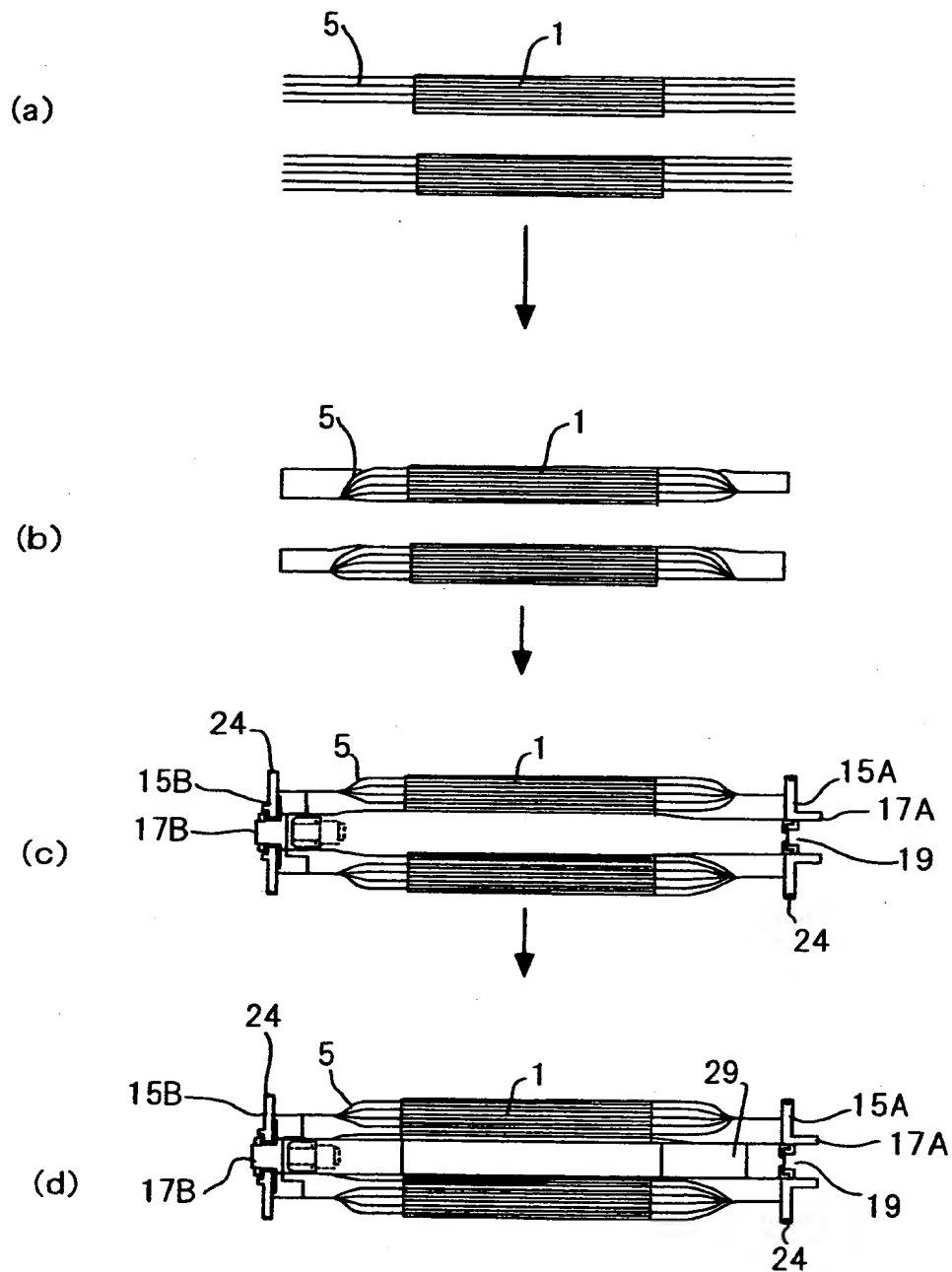
【図 1】



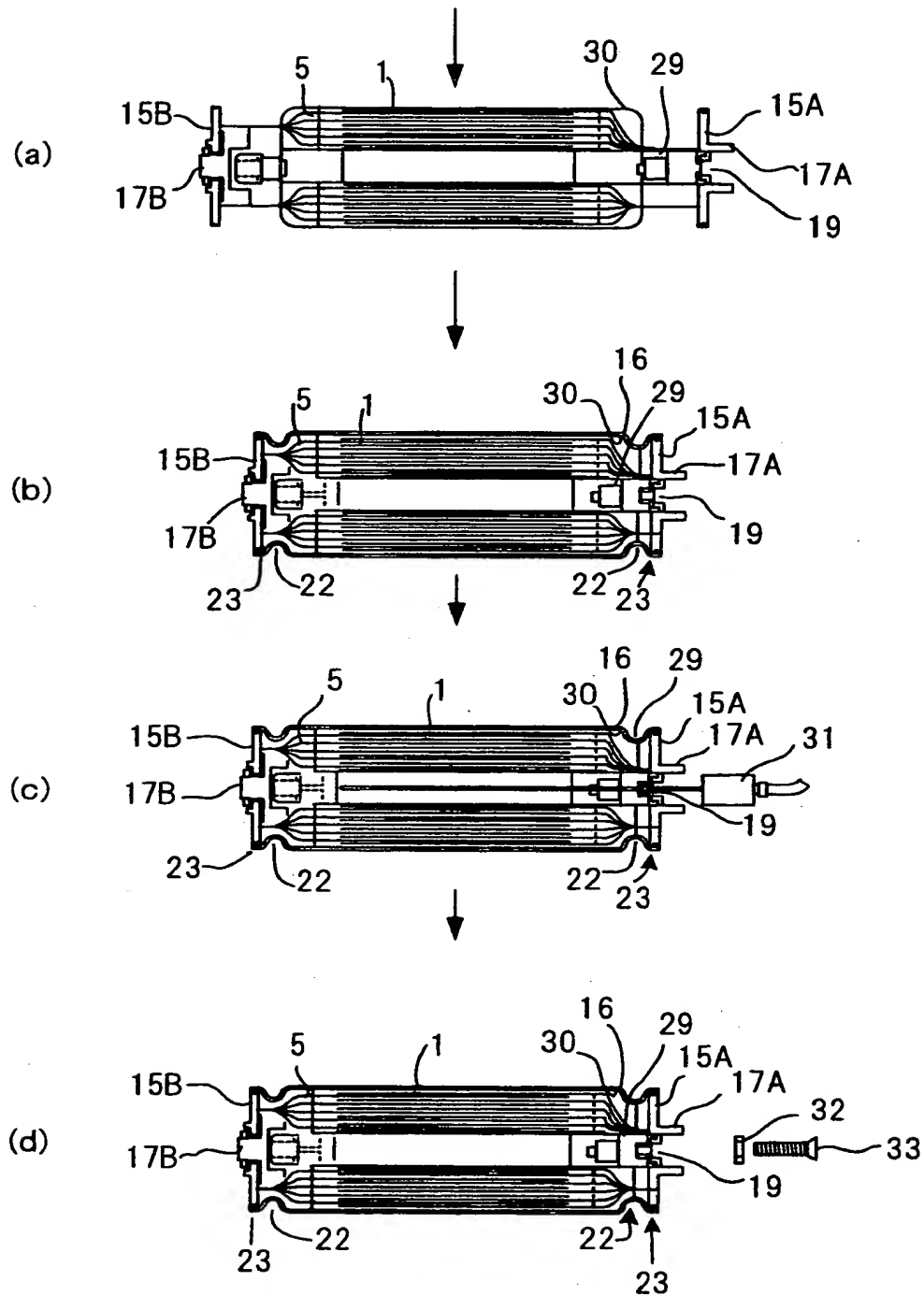
【図 2】



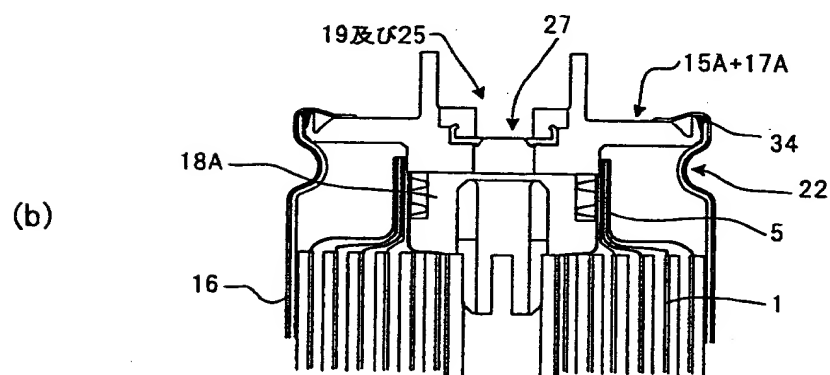
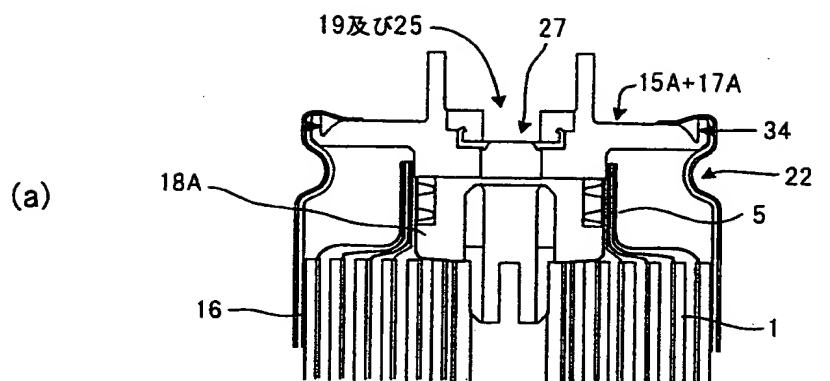
【図 3】



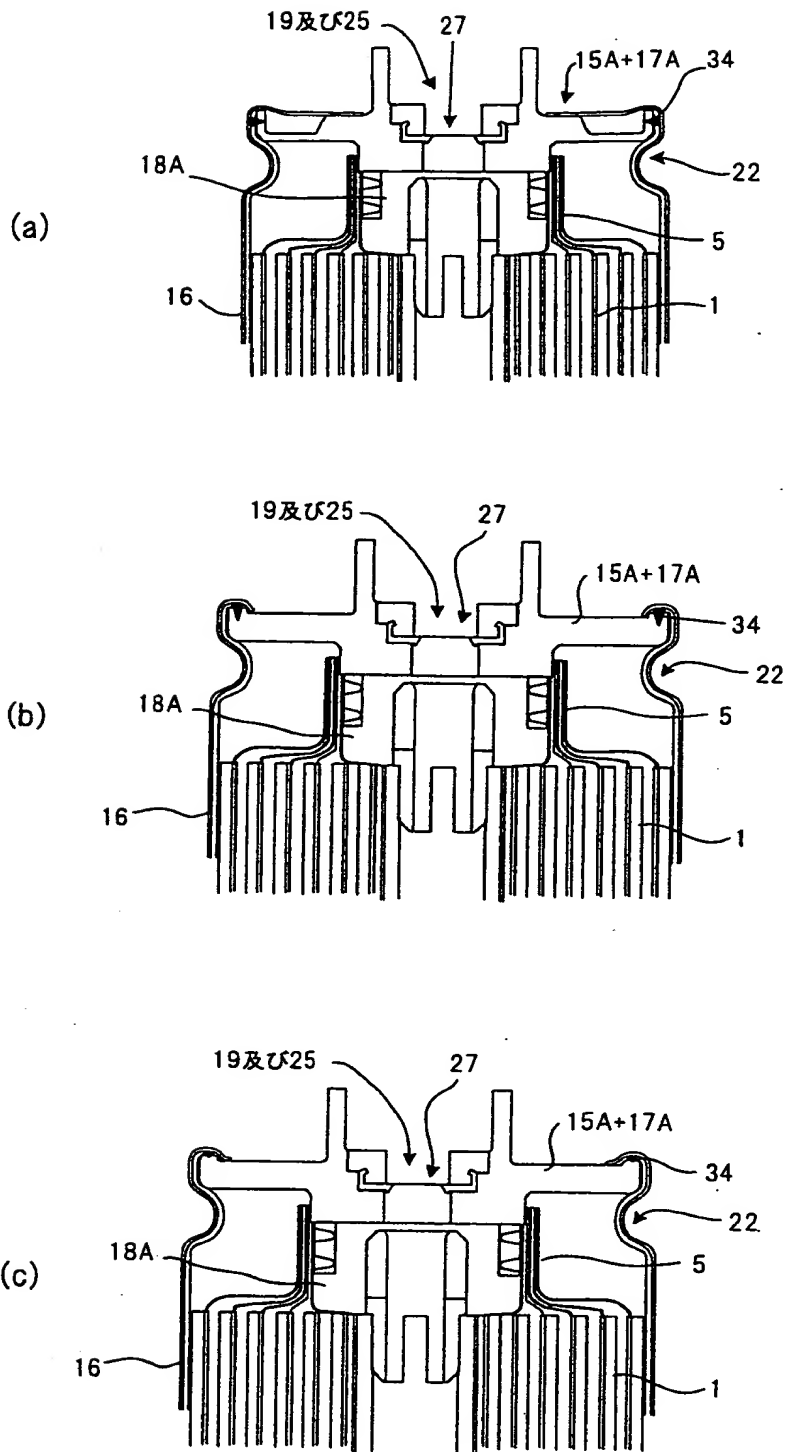
【図 4】



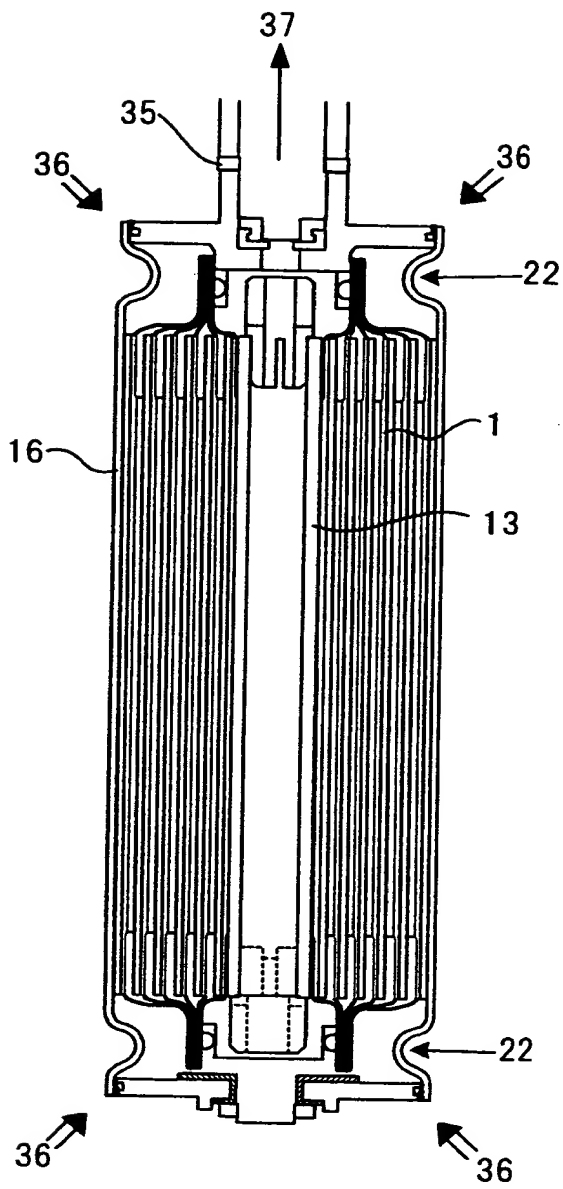
【図 5】



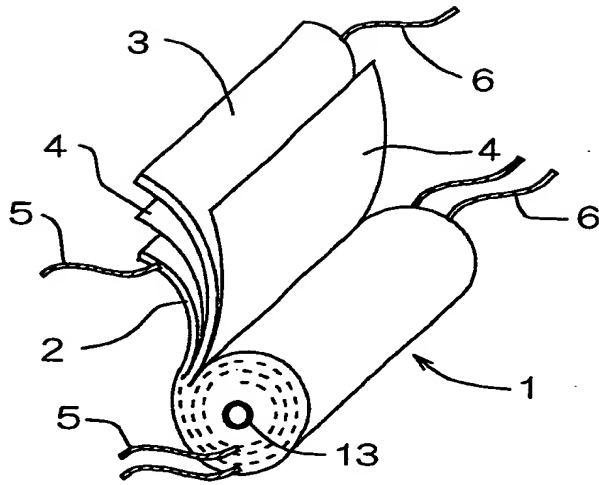
【図 6】



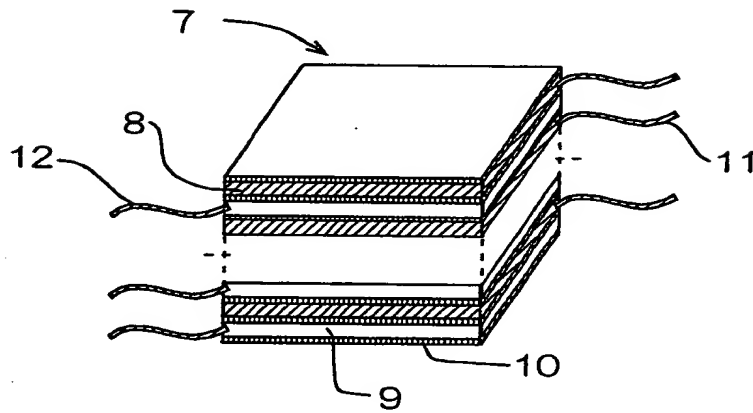
【図 7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池ケースのかしめ部からの液漏れを極めて抑制することにより、電池の長期耐振動性と信頼性をさらに向上させたりチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板 2 と負極板 3 をセパレータ 4 を介して、非水電解液を含浸させた巻芯 1 3 外周に巻回してなる内部電極体 1 を備え、両端部に電極蓋を備えた円筒形の電池ケース 1 6 に収容してなるリチウム二次電池 1 4 である。電池の胴体部 2 1 の直径を R_{body} (mm)、かしめ部の両端 2 3 の直径を R_{top} (mm)、その直径の差を ΔR (mm) としたときに、 $R_{\text{body}} > R_{\text{top}}$ の関係を満足し、且つ該電池ケース 1 6 と該電極蓋が溶接されているものを用いる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社

